Aus der Abteilung für Zahn- u. Kieferersatz (Leiter: Prof. Dr. K. Greve)
des zahnärztlichen Instituts der Universität Breslau (Dir.: Prof. Dr. Euler)

Experimentelle Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Palliag-Legierung in der prothetischen Zahnheilkunde

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
bei der Hohen Medizinischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Czeslaus Alfons Nadolski

Breslau 1933

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen KG., Ohlau i. Schl.

Gedruckt mit Genehmigung

der medizinischen Fakultät der Universität Breslau.

1. Referent: Professor Dr. Greve.

2. Referent: Professor Dr. Euler.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In den bisher erschienenen Goldersatzmetallen haben wir einen hochwertigen Ersatz für Gold noch nicht gefunden. Zum Teil handelt es sich um kupferreiche und bleihaltige Speziallegierungen wie Helios, Randolf, Kosmos, Wiegold, u. ä., die der Messinggruppe angehören. Die Verwendung dieser muß nach den Untersuchungsergebnissen von Schoenbeck, Friebe, Weikart, Wannenmacher usw. abgelehnt werden, da sie infolge ihrer mehr oder weniger starken Auflösungstendenz und der Bildung von Kupfersalzen eine Gefahr für den Gesamtorganismus des Patienten bedeuten. Zum Teil handelt es sich um Silberlegierungen wie Cheko-Legierung, Degussa-Silberlegierung, Dental-Alloy u. ä., die sich teils wegen des hohen Preises oder schwieriger Verarbeitung, teils wegen ihrer starken Verfärbung im Munde durch Bildung von Schwefelsilber in der Zahnheilkunde nicht eingeführt haben. Eine Dental-Legierung, die in ihrer Eignung für zahnärztliche Zwecke dem teuren Golde nahezu gleichkommt und zu einem erschwinglichen Preise erhältlich ist, fehlte bisher.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt hat versucht, diese Lücke auszufüllen und eine neue Legierung unter dem Namen „Palliag-Degussa-Edelmetallegierung" auf den Markt gebracht. In ihrem Prospekt behauptet sie unter Abschnitt Mundbeständigkeit, daß die Palliag-Legierungen zu 95—99,5% aus Edelmetallen bestehen und daher irgendwelche Auflösungsvorgänge im Munde ausgeschlossen seien. Ferner erwähnt sie, daß diese Legierungen bei richtiger Behandlung gegen Verfärbung ebenso beständig seien, wie hochkarätige Goldlegierungen.

Wenn auch gerade in der heutigen Zeit volkswirtschaftliche Gründe für die Einführung eines geeigneten Goldersatzmetalles sprechen, um vor allem den minderbemittelten Patienten einen sachgemäßen Zahnersatz aus billigerem Material als aus Gold zuteil werden zu lassen, so muß andererseits die Frage erörtert werden, ob sich dieses Material auch für zahnärztliche Zwecke bewährt. Vor allen Dingen

sind die Untersuchungen über die chemische Beeinflussung, der die als Prothesenmaterial benutzten Metalle im Munde dauernd ausgesetzt sind, von großer Wichtigkeit. Es ist daher angebracht, Versuchen an Patienten solche im Laboratorium in Bezug auf Korrosionsfestigkeit und Farbbeständigkeit vorangehen zu lassen. Unter Berücksichtigung der Laboratoriumsresultate wird man dann schließlich zu einer Bewertung des betreffenden Metalles für zahnärztliche Zwecke gelangen. Im Verlauf dieser Abhandlung soll durch experimentelle Versuche festgestellt werden, ob die neue Dentallegierung Palliag in der prothetischen Zahnheilkunde verwendbar ist.

Das Metall hat eine silberweiße Farbe und wird in Form von Blech, Draht und Würfeln in zwei Modifikationen, A und B, geliefert, von denen A als weichere Legierung für Kronenringe, nahtlos gezogene Kronen und Hülsen, B als härtere Legierung als Guß- und Drahtmaterial empfohlen wird. Früher bestand noch eine dritte Modifikaiton C, die jedoch von der Herstellerfirma als ungeeignet fallen gelassen worden ist.

Eine Legierung wird ja bekanntlich durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle nach einem bestimmten Mengenverhältnis gewonnen. Will man nun ein Urteil über die Angreifbarkeit einer Metallkomposition durch die Mundflüssigkeit wissenschaftlich begründen, ist es nötig, seine Zusammensetzung zu kennen, damit wir wissen, mit welcher Gruppe von Legierungen wir es zu tun haben. Zwar können wir nach Kenntnis der Zusammensetzung noch keine Schlüsse auf das Verhalten der Legierung ziehen, jedoch wird sie uns ein wesentliches Hilfsmittel sein, da wir dann aus dem zugehörigen Zustandsdiagramm ermitteln können, in welcher Weise gewisse Konzentrationen des Zusatzmetalles von Einfluß sein werden. Infolgedessen ist es unerläßlich, die einzelnen Bestandteile einer zu untersuchenden Legierung zu kennen. Eine chemische Analyse würde uns über die Zusammensetzung der Palliaglegierung Aufschluß geben. Da aber Palliag vorwiegend aus Edelmetallen besteht, stellen sich einer solchen Analyse derartige Schwierigkeiten entgegen, daß sie nur mit Hilfe eines analytisch sehr geübten Chemikers ein brauchbares Ergebnis liefern könnte. Wir wollen uns daher mit den Angaben der Her-

stellerfirma begnügen, die uns den Wortlaut ihres Patentanspruches wie folgt bekannt gibt:

1. Legierungen für zahnärztliche Zwecke bestehend aus Silber, vorzugsweise 60—80 Teilen Silber, Palladium vorzugsweise 20—40 Teilen Palladium und Zinn vorzugsweise 0,5—5 Teilen Zinn.
2. Legierungen nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen weiteren Gehalt an Zink, vorzugsweise 3—5% Zink, allein oder zusammen mit Cadmium und bezw. oder Mangan.

Die quantitative Verteilung ist danach nur in größeren Spannen angegeben, aber nach Hartwig genügt es schon, wenn man die Zusammensetzung „der Menge und Art nach nur angenähert" kennt. Nach obigen Angaben haben wir es demnach mit einer Edelmetallegierung zu tun, deren Hauptkomponenten aus Silber und Palladium bestehen. Nachdem wir die Bestandteile der Legierung und deren ungefähres Gewichtsverhältnis zueinander kennengelernt haben, ist es nun von Wichtigkeit, einen Einblick in den inneren Aufbau der Legierung, d. h. in welcher Weise sich die Vereinigung der einzelnen Metalle vollzogen hat, zu bekommen.

Weyland verlangt von einer in der Zahnheilkunde verwendeten und physikalisch als brauchbar befundenen Legierung, daß sie erstens im Munde unlöslich sei und zweitens ihre ursprüngliche Farbe behalte. Nach Schoenbeck ist jedoch „theoretisch jeder Körper löslich, denn der Begriff der Löslichkeit ist nur relativ". Wir wissen, daß Metalle durch Säuren, Salzlösungen, Basen usw. angegriffen werden und nennen diese Erscheinung Korrosion. Die sich dabei abspielenden Lösungsvorgänge sind elektrolytischer Natur und werden die Angreifbarkeit einer Legierung besonders dann stark begünstigen, wenn ihre Zusammensetzung keine einheitliche ist. Die einzelnen Bestandteile bilden dann nämlich bei Zutritt von Speichel ein galvanisches Element, dessen Betätigung besonders starke Löslichkeit der unedleren Komponente veranlassen wird. Man muß also für die Verwendung einer Legierung im Munde des Patienten die Forderung aufstellen, daß sie aus homogenen Mischkristallen besteht. Wie steht es nun mit Palliag?

Nach den von Ruer aufgestellten Untersuchungen bildet Silber mit Palladium eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Wir hätten also wie auch Schoenbeck ausführt „bei Silber-Palladium stets ein homogenes Gebiet zu erwarten, wenn dafür gesorgt wird, daß irgendwelche Konzentrationsverschiedenheiten, infolge von Seigerung oder Schwerlöslichkeit hervorgerufen, durch Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit (langsames Abkühlen, evtl. Tempern) ausgeglichen werden". Das von Ruer aufgestellte Zustandsdiagramm einer Silberpalladiumlegierung (Abb. 1) zeigt

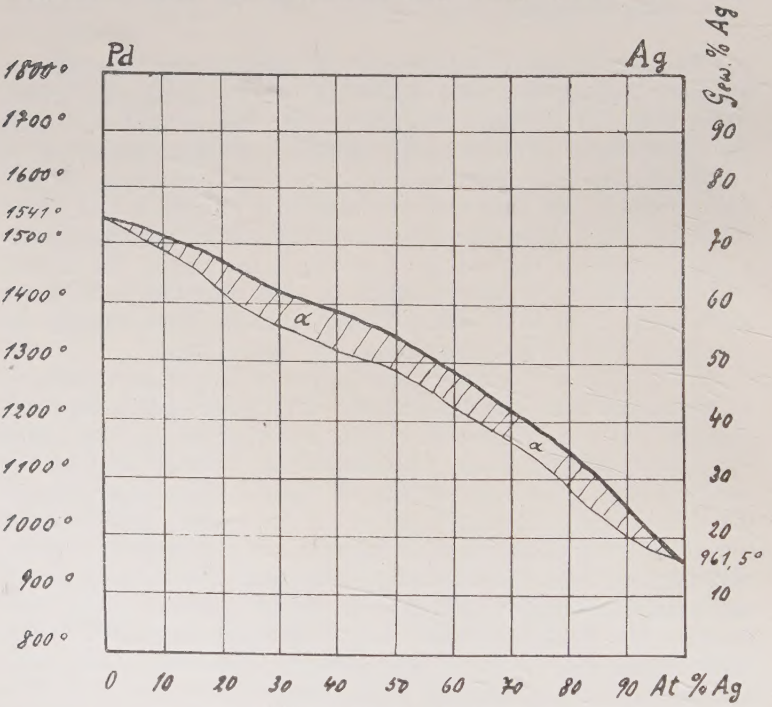

Abb. 1: Nach Ruer.

ebenso wie die der sonst in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Systeme: Gold-Silber, Gold-Kupfer, Gold-Platin das Erstarrungsintervall, innerhalb dessen sich homogene Mischkristalle bilden. Da aber Palliag nicht nur allein aus Silber-Palladium besteht, sondern auch andere metallische Bei-

mengungen wie Zinn, Zink oder Cadmium und oder Mangan enthält, entsteht die Frage, ob man hier noch von einer Legierung reden kann, bei der alle Komponenten in beiden Phasen (dei flüssigen und festen) vollkommen ineinander löslich sind, d. h. von einer Legierung, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Da uns ein Zustandsdiagramm für die Palliaglegierung nicht zur Verfügung steht, können wir das Mikroskop zur Hilfe nehmen und den inneren Aufbau der Legierung an Hand von Schliffen studieren. Die mikroskopische Untersuchung erfordert eine besondere Behandlung des Untersuchungsobjektes, um das Gefüge einer Legierung deutlich hervortreten zu lassen. Die Grundidee ist die, einen Metallschnitt zu schleifen und auf Hochglanz zu polieren, welchen Maßnahmen sich dann ein Aetzverfahren anschließt, das den Zweck hat, die Struktur herauszuholen (Schoenbeck). Die hier von solchen Schnitten abgebildeten Mikrophotogramme zeigen deutlich, daß Palliag A aus homogenen Mischkristallen besteht. Abb. 2.

Abb. 2: Palliag A geätzt mit verdünnter Salpetersäure.

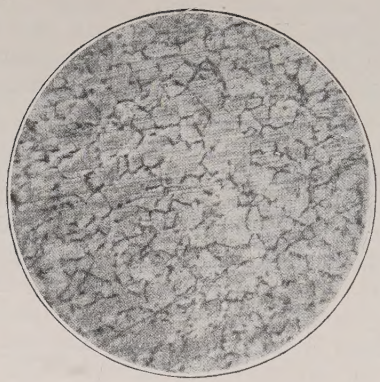

Abb. 3: Palliag B geätzt mit Chrom-Schwefel-Säure.

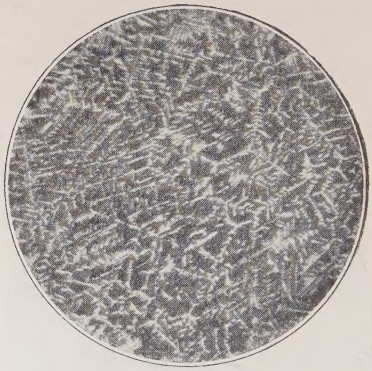

Abb. 4: Palliag C geätzt mit Chrom-Schwefel-Säure.

Auch Palliag B ist nach dem Schliffbild nahezu homogen. Abb. 3. Es ist hier nämlich selbst für den erfahrenen Metallographen schwer zu entscheiden, ob die etwas breiten Korngrenzen auf eine besonders kräftige Aetzwirkung an den Korngrenzen zurückzuführen sind oder ob hier ein zweiter Bestandteil in geringer Menge vorliegt.

Abb. 4 zeigt einen Schliff von Palliag C, aus dem deutlich hervorgeht, daß diese Modifikation eine heterogene Legierung darstellt, bestehend aus Kristallen und Eutektikum.

Aus der Betrachtung der Schliffbilder geht hervor, daß das Zustandsdiagramm von Pallag A dem einer reinen Silber-Palladium-Legierung gleichen muß, d. h. auch hier muß ein Erstarrungsintervall die Zone der Bildung homogener Mischkristalle charakterisieren. Von dem Zustandsdiagramm von Palliag B läßt sich das, nach dem Schliffbild zu urteilen, nicht mit der gleichen Bestimmtheit sagen. Was das Zustandsdiagramm von Palliag C anbetrifft, so geht klar hervor, daß es ebenso wie alle Legierungen, deren Komponenten im festen Zustande unlöslich sind, einen eutektischen Punkt aufweisen muß. Daß die Legierung Palliag C sich nicht bewährt hat, findet damit seine Erklärung. Sie wird also mit Recht von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt nicht mehr hergestellt.

Untersuchungen im Elektrolyt.

Wir kommen nun zu den Korrosionsversuchen, die darlegen sollen, wie sich die Legierung gewissen elektrolytischen Einflüssen gegenüber verhält. Im allgemeinen wird eine Legierung gegen die Wirkung der Elektrolyte umso widerstandsfähiger sein, je edler die zur Legierung verwandten Metalle sind unter der Voraussetzung, daß die die Legierung aufbauenden Metalle homogene Mischkristalle zu bilden vermögen. Wie werden sich nun eine homogene und eine heterogene Legierung gegenüber einem Elektrolyten verhalten? Frieb e schreibt hierzu: „Was die erstere betrifft, so wird diese vermöge ihres Lösungsdruckes Ionen im Verhältnis zur Zusammensetzung des Mischkristalles in Losung schicken und zwar werden die Ionen mit größerem osmotischem Druck wieder zur Ausscheidung gelangen oder wie man sagt, sich entionisieren, während diejenigen mit geringerem osmotischem Druck in Lösung bleiben werden. Das sich auf der Legierung niedergeschlagene Metall kann mit dieser ein galvanisches Element bilden, wodurch wiederum der Lösungsvorgang beschleunigt werden würde. Allerdings soll nicht unerwähnt bleiben, daß der elektrolytische

Vorgang von verschiedenen Faktoren, wie z. B. Art des Elektrolyten beeinflußt werden kann. Bei einer heterogenen Legierung haben wir von vornherein kurz geschlossene galvanische Elemente, die bei ihrer Betätigung starke Auflösungs- oder wie man auch sagt, Korrosionserscheinungen hervorrufen."

Bevor wir nun im Speziellen die Frage lösen, wie sich das Palliagmetall den verschiedenen Elektrolyten gegenüber verhalten wird, wollen wir uns noch ein wenig mit der Wahl der Reagentien für Korrosionsversuche beschäftigen. In erster Linie käme wohl der menschliche Speichel in Frage. Da jedoch elektrolytische Versuche auf mehrere Wochen ausgedehnt werden müssen, um wägbare Ergebnisse festzustellen, müßte man, um den Speichel vor Zersetzung zu schützen, konservierende Zusätze (nach Hartwig Thymol) verwenden, wodurch wiederum der Versuch aus dem Rahmen des physiologischen fallen würde oder aber man müßte den Speichel täglich erneuern, was bei umfangreichen Versuchen schwierig durchzuführen wäre. Außerdem stelite W a n n e n m a c h e r an verschiedenen Speicheluntersuchungen fest, daß die Zusammensetzung des menschlichen Speichels derart verschieden ist, daß bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse mit Speichel als Elektrolyt, Schlußfolgerungen geradezu unmöglich werden. W a n n e n m a c h e r hat sich daher mit der Wahl der elektrolytischen Flüssigkeiten eingehend beschäftigt und schlägt auf Grund seiner Speicheluntersuchungen folgende Elektrolyte vor:

1. Elektrolyte mit saurer Reaktion,
2. Elektrolyte mit alkalischer Reaktion,
3. Elektrolyte mit saurer Reaktion und Na Cl-Zusätzen.

Entsprechend diesen Ausführungen sind bei unseren Versuchen folgende Elektrolyte verwandt worden:

1. Acidum lacticum in 1% Lösung,
2. Acidum lacticum in 1% Lösung mit 0,25% NaCl,
3. Natrium chloratum in 1% Lösung,
4. Kohlensaures Natrium in 1% Lösung und
5. Dopelkohlensaures Natrium in 1% Lösung.

Allerdings können wir nur annähernde Schlüsse auf die Löslichkeit innerhalb der Mundhöhle ziehen, denn im Munde haben wir derart mannigfache Möglichkeiten, durch die Korrosionen hervorgerufen werden, daß die Gründe für

eventuelle Lösungsvorgänge nur schwer zu erforschen sind. In vitro haben wir es dagegen mit einem konstanten Elektrolyten zu tun und können infolgedessen seine Wirkungen genauer verfolgen und entsprechende Analogieschlüsse für physiologische Verhältnisse ziehen.

Bei Ausführung der Korrosionsversuche hielt ich mich an frühere Arbeitsmethoden. Es wurden ca. 50 ccm fassende Reagenzgläser mit dem entsprechenden Elektrolyt gefüllt und mit Korken verschlossen. Die zu untersuchenden Metalle wurden in Form von viereckigen 1—2 g schweren Blechen an gewachsten Seidenfäden in die einzelnen Reagentien eingehängt. Ihr Gewicht wurde bis auf vier Dezimalen festgestellt. Um nach Möglichkeit den Mundverhältnissen gerecht zu werden, wurden die Versuche im Brutofen bei einer konstanten Temperatur von 37° ausgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden mit Alkohol abgewaschen, kurz durch die Spiritusflamme gezogen und mit Aether getrocknet. Ein Teil wurde entsprechend den Anweisungen L e w a l d's halbmatt, ein anderer auf Hochglanz (mit Chromoxyd) poliert. — Eine gute Politur bedeutet eine Verkleinerung und Verdichtung der Oberfläche und somit eine größere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse. — Die Versuchsdauer belief sich bis zu 90 Tagen. Nach Entnahme aus dem Elektrolyt wurden die Metalle zunächst mit Wasser abgespült, auf Filtrierpapier getrocknet, dann wieder in Alkohol getaucht und durch die Spiritusflamme gezogen und getrocknet.

Die Metallproben, die zu untersuchen waren, zerfielen in mehrere Gruppen. Außer reinem Blech wurden die Metalle in verschiedener Bearbeitung geprüft, weil eine Legierung in unbearbeitetem Zustande so gut wie niemals im Munde des Patienten vorkommt, vielmehr geht jedesmal eine Bearbeitung wie Ausglühen, Löten und dergleichen voraus. Was den Temperatureinfluß anbetrifft, so tritt, wie S c h ö e n b e c k lehrt, beim Erwärmen einer Legierung eine Kristallvergrößerung ein. Wird diese durch langsames Abkühlen unverändert gehalten, dann kann unter Umständen die Korrosionsgefahr sich steigern, da die größeren Kristalle den Angriffen der Chemikalien eine größere Oberfläche darbieten. Kühlen wir eine Legierung nach vorangegangener Erhitzung schnell ab, so wird der Zustand als Dauerzustand

erhalten, der für die Temperatur bis zur Abkühlung maßgebend gewesen ist. Wir erhalten also unter Umständen die Legierung in einem metastabilen Zustande, aus dem sie durch abermaliges Erwärmen in den für gewöhnliche Temperatur stabilen Zustand zurückgeführt werden kann." Da ferner im Munde des Patienten neben Goldarbeiten auch Werkstücke aus Palliag vorhanden sein können, wodurch die Bildung eines galvanischen Elementes bedingt wäre, wurden auch in dieser Richtung Untersuchungen angestellt, indem nämlich in einem Reagenzglase eine Palliag- und eine Goldkrone ohne Kontakt in einem anderen wiederum ein Palliagblech mit einem Golddraht mit Kontakt eingehängt wurden.

In der ersten Versuchsreihe wurden je eine Blechprobe aus Palliag A, B und C, die keiner Bearbeitung unterworfen nur auf halbmatt poliert waren, in den Elektrolyt (Acidum lacticum 1% + NaCl 0,25%) gebracht und in bestimmten Zeitabständen beobachtet. Die Versuchsdauer währte 90 Tage. Entsprechend der oben geschilderten Struktur der einzelnen Modifikationen sind bei Blechen aus Palliag A und B merkliche Veränderungen nicht eingetreten, während Palliag C eine gewisse Graufärbung zeigte. Gewichtsverluste sind bei allen drei Proben ganz unbedeutend. Die Resultate sind zur besseren Uebersicht in Tabelle I wiedergegeben.

Die nächste Versuchsreihe gibt uns Gelegenheit, Proben zu beobachten, die Temperatureinflüssen und verschiedenen Bearbeitungen ausgesetzt waren. Es wurde ein Blech aus Palliag A geglüht und langsam abgekühlt, ein anderes aus Palliag B geglüht und abgeschreckt. Ferner wurde je ein Ring aus Palliag A mit Weißgoldlot und Blaßgoldlot gelötet. Alle Versuchsobjekte waren mit Chromoxyd auf Hochglanz poliert. Außerdem wurde ein Blech aus Palliag A, das auf einer Seite mit Carborund angerauht war, angesetzt. Die Metalle haben sich während der ganzen Versuchsdauer von 90 Tagen einwandfrei gehalten und die Hochglanzpolitur nicht eingebüßt. Auch bei dem mit Carborund angeschliffenen Blechstück ist keine Korrosion eingetreten. Die Gewichtsdifferenzen belaufen sich auch hier auf die vierten Dezimalen. Bei den mit Weißgoldlot und Blaßgoldlot gelöteten Ringen sind sie etwas größer als bei den übrigen Proben, sodaß auf geringe elektrolytische Vorgänge unter dem Einfluß des Löt-

vorganges zu schließen ist. So lange sich aber Gewichtsdifferenzen auf die vierte Dezimale beziehen, können wir eigentlich von Verlusten nicht sprechen, da eine so geringe Quantität, wie sie in der vierten Dezimalen rein rechnerisch zum Ausdruck kommt, praktisch gleich Null ist. Tabelle II gibt uns einen Ueberblick über den Ablauf der zweiten Versuchsreihe.

Die dritte Versuchsreihe umfaßt Versuche mit kohlensaurem Natrium, doppelkohlensaurem Natrium, Chlornatrium und Milchsäure in 1% Lösungen bei einer Versuchsdauer von 80 Tagen. Es wurden ein Blech aus Palliag A und drei Bleche aus Palliag B mit Chromoxyd auf Hochglanz poliert und in die einzelnen Elektrolyten eingehängt. In dieser Versuchsreihe sind bei allen vier Proben weder Gewichts- noch Farbveränderungen zu registrieren. Die schwache Gelbfärbung der Natriumbicarbonicumlösung ist wahrscheinlich auf eine Einwirkug des Korkstöpsels zurückzuführen. Tabelle III.

Zum Schluß sind Palliagproben mit Goldarbeiten in einem und demselben Elektrolyt auf Korrosion beobachtet worden. In einem Falle wurde eine Palliagkrone C und eine 20 karätige Goldkrone in ein Reagenzglas gebracht, ohne daß sie sich berührten. Sie bildeten also ein ungeschlossenes Element. In ein anderes Reagenzglas wurde ein Palliagblech B in Kontakt mit einem 18-karätigen Golddraht eingehängt und so ein geschlossenes Element hergestellt. Bei Beendigung der Versuche nach 60 Tagen sind Korrosionserscheinungen an der Palliagkrone C zu verzeichnen, die abgesehen von einer Nachdunkelung einen Gewichtsverlust von 0,0077 g erfahren hat, während die Goldkrone keinerlei Veränderung erlitt. Wenn wir uns an die eingangs besprochene Struktur der Modifikation C - heterogenes Gemenge — erinnern, so ist diese Veränderung mit Gewichtsverlust daraus erklärlich. Die Palliagprobe B nebst Golddraht hielten sich unverändert und ebenso blieben die Elektrolyte farblos klar. Tabelle IV.

Der verhältnismäßig günstige Verlauf der elektrolytischen Versuche in vitro macht uns die Annahme wahrscheinlich, daß die beiden von der Gold- und Silberscheideanstalt noch hergestellten Palliag-Legierungen A und B aus homogenen Mischkristallen bestehen und infolgedessen befriedigende Resultate gezeitigt haben.

Tabelle I.

Elektrolyt: Acid. Lact. 1% + NaCl 0,25%. Temperatur 37°. Versuchsdauer: 90 Tage.

Metall	Ausgangs-gewicht	Beschaffenheit d. Metalles	Beschaffenheit d. Flüssigkeit	End-gewicht	Gewichts-abnahme
Palliag A halbmatt poliert	1,0914	keine merkl. Ver-änderungen	Lösung klar	1,0912	0,0002
Pallig B halbmatt poliert	1,1750	keine merkl. Ver-änderungen	Lösung klar	1,1747	0,0003
Palliag C halbmatt poliert	1,0570	Grau-färbung	Lösung klar	1,0565	0,0005

Tabelle II.

Elektrolyt: Acid. Lact. 1% + NaCl 0,25%. Temperatur 37°. Versuchsdauer: 90 Tage.

Metall	Ausgangs-gewicht	Beschaffenheit d. Metalles	Beschaffenheit d. Flüssigkeit	End-gewicht	Gewichts-abnahme
Palliag A geglüht und langsam abgekühlt Hochgl. Pol.	0,6935	un-ver-ändert	farblos klar	0,6933	0,0002
Palliag B geglüht und schnell abgekühlt Hochgl. Pol.	1,0380	un-ver-ändert	farblos klar	1,0377	0,0003
Ring aus Palliag A m. Weißgold-lot gelötet Hochgl. Pol.	0,4083	un-ver-ändert	farblos klar	0,4074	0,0009
Ring aus Palliag A m. Blaßgold-lot gelötet Hochgl. Pol.	0,3515	un-ver-ändert	farblos klar	0,3507	0,0008
Palliag A eine Seite m. Carborund angerauht	1,0657	un-ver-ändert	farblos klar	1,0655	0,0002

Tabelle III.

Versuchsdauer 80 Tage. Temperatur: 37°.

Metall	Elektrolyt	Ausgangsgewicht	Beschaffenheit d. Metalles	Beschaffenheit d. Flüssigkeit	Endgewicht	Gew.-Abn.
Palliag A Hochgl.-Politur	Na_2CO_3 1%	0,9215	unverändert	farblos klar	0,9215	—
Palliag B Hochgl.-Politur	$NaHCO_3$ 1%	0,8685	unverändert	gelb klar	0,8685	—
Palliag B Hochgl.-Politur	NaCl 1%	1,3420	unverändert	farblos klar	1,3420	—
Palliag B Hochgl.-Politur	Acid. lact. 1%	0,9015	unverändert	farblos klar	0,9015	—

Tabelle IV.

Elektrolyt: Acid. Lact. 1% + NaCl 0,25%. Temperatur 37°.

Versuchsdauer: 60 Tage.

Metall	Ausgangsgewicht	Beschaffenheit d. Metalles	Beschaffenheit d. Flüssigkeit	Endgewicht	Gewichtsabnahme
Palliagkrone C halbmatt poliert mit Goldkrone ohne Kontakt	0,7490	geringe Schwarzfärbung	farblos klar	0,7413	0,0077
	1,1820	unverändert	farblos klar	1,1820	—
Palliag B Hochglanzpolitur mit Golddraht im Kontakt	1,0940	unverändert	farblos klar	1,0940	—
	0,5107	unverändert	farblos klar	0,5108	—

Untersuchungen am Patienten.

Um meine experimentellen Versuche mit den Erfahrungen in vivo zu vergleichen, habe ich im hiesigen Zahnärztlichen Universitäts-Institut an einer Reihe von Patienten, die Ersatzstücke aus Palliag trugen, Beobachtungen durchgeführt.

Fall 1: Patient F. G. Mundpflege gut. Reichlich Amalgamfüllungen vorhanden. + 4 wird mit Krone aus Palliag B überkappt. Die mit Chromoxyd auf Hochglanz polierte Krone hatte ein Anfangsgewicht von 1,0857 g. Endgewicht nach 84 Tagen 1,0839 g. Gewichtsabnahme 0,0018 g. Die Krone stand am Ende der noch vorhandenen Zahnreihe und war infolgedessen der natürlichen und künstlichen Reinigung zugänglich. Sie hielt sich sehr gut, zumal der Patient für gute Zahn- und Mundpflege sorgte und verfärbte sich nicht. Der Gewichtsverlust ist minimal.

Fall 2: Patient R. W. Mundpflege mäßig. Einige Amalgamfüllungen vorhanden. 4-+ trägt Krone aus Palliag B. Hochglanzpolitur mit Chromoxyd! Anfangsgewicht 0,9866 g, Endgewicht nach 60 Tagen 0,9860 g. Gewichtsabnahme 0,0006 g. Die Krone wurde nach 14 Tagen, als sie etwas nachdunkelte, nochmals überpoliert. Nach weiteren 46 Tagen hatte sie ihren Glanz, der etwas goldähnlich war, beibehalten.

Fall 3: Patient F. E. Mundpflege gut. Bekam eine neungliedrige Brücke $\frac{54321}{1234}$ aus Palliag B. Diese Brücke ist nicht gewogen worden, da infolge der einzementierten Porzellanfacetten genaue Gewichtsdifferenzen nicht zu ermitteln gewesen wären. Hochglanzpolitur mit Chromoxyd! Nach Verlauf von vier Wochen sah die Brücke noch einwandfrei aus und wurde zur Erzielung einer dauerhaften Farbbeständigkeit nochmals mit einer Wollbürste überpoliert und eingesetzt.

Weitere Beobachtungen brachten dasselbe Bild. Wenn gelegentlich geringe Verfärbungen beobachtet wurden, so handelte es sich meistens um halbmatt polierte Stücke oder um negative Mundpflege. Je sorgfältiger der Mund gepflegt

war und die Ersatzstücke mit Zahnpulver gebürstet wurden und je mehr das betreffende Stück Hochglanzpolitur aufwies, desto farbbeständiger war es.

Ueber Metallgeschmack ist von keinem Patienten geklagt worden.

Wir sehen also, daß die Ergebnisse in vivo nicht sehr von denen in vitro abweichen, trotzdem die natürlichen Mundverhältnisse sich immer ungünstiger auswirken müssen, als in vitro, wo wir es mit einem konstanten Elektrolyten zu tun haben. Zu bemerken ist noch, daß gewisse Gewichtsdifferenzen im Munde auch auf Kosten der Abkauung zu setzen sind.

Zusammenfassend kann man die Ergebnisse unserer Untersuchungen über Palliag folgendermaßen beurteilen. In Bezug auf Homogenität und Korrosionsfestigkeit kann man die Legierungen A und B als einwandfrei bezeichnen. Sie stellen somit gegenüber den bisher angepriesenen Goldersatzmetallen einen wesentlichen Fortschritt dar. Die Versuche in vitro haben ergeben, daß Hochglanzpolitur absolute Sicherheit gegen Verfärbung gewährleistet. Von den Versuchen in vivo läßt sich dasselbe ohne gewisse Vorbehalte nicht ohne weiteres sagen. Zwar tut auch hier die Hochglanzpolitur ihre Schuldigkeit, jedoch scheinen Mundverhältnisse und Mundpflege insofern eine Rolle zu spielen, als Stellen, die der natürlichen und künstlichen Reinigung wenig zugänglich sind, Gärungsprozessen durch zurückgebliebene Speisereste ausgesetzt sind. Hier scheint der im Zusammenhang damit sich bildende Schwefelwasserstoff — in statu nascendi — sich ungünstig auszuwirken. Da es sich aber um sehr geringe und wenig umfangreiche Verfärbungen handelt, können sie praktisch als bedeutungslos angesehen werden, zumal wir unter gleichen Bedingungen auch bei Goldlegierungen oft ähnliche Verfärbungen beobachtet haben. Außerdem sind nach Schoenbeck durch H_2S bedingte Verfärbungen durch eine Zahn- und Mundpflege mit Natriumbicarbonat leicht zu beseitigen bezw. überhaupt zu vermeiden. Die Hauptsache ist neben guter Verarbeitung des Metalles seine Korrosionsfestigkeit und Unschädlichkeit für den Gesamtorganismus des Patienten, die die Palliag-Legierungen als verwendbares Ersatzmaterial in der prothetischen Zahnheilkunde erscheinen lassen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Greve für die Zuweisung dieses Themas und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Literatur-Verzeichnis.

Blum: „Goldersatz". Wo und wie können wir ihn anwenden? Zahnärztl. Rundschau. 1920. Nr. 34.

Bornemann: Die binären Metallegierungen.

Feistkorn: Goldersatz. Dtsch. Mon.-Schr. f. Zahnheilkunde. 1921. H. 19.

Friebe: Ueber das Kosmosmetall. Dtsch. Zahnheilkunde. H. 45. Leipzig 1921.

Fuchs: Ueber Goldersatzmetalle. Zahnärztl. Rundschau. 1920. Nr. 15.

Hartwig: Ueber die Veränderungen von Metallen im Speichel. Zahnärztl. Rundschau. 1921. Nr. 28. 30. 32.

Jalowicz: Ersatz-Metalle im Munde. Zahnärztl. Rundschau. 1922. Nr. 24.

Jöckel: Stellt das Wiegold einen Fortschritt auf dem Gebiete der Goldersatzmetalle dar? Zeitschr. f. Zahnärztl. Materialk. u. Metallurgie. 1925. H. 1.

Leix: Goldersatzmetalle. Zahnärztliche Rundschau. 1920. Nr. 22.

Lewald: Die neue Palladium-Silber-Legierung, „Palliag" in der Zahnheilkunde. Zeitschr. f. Stomatolog. 1932. H. 23.

Männich: Ueber Goldersatzmetalle. Zahnärztl. Rundschau. 1920. Nr. 12—13.

Mayer: Zum Thema: „Goldersatz". Zahnärztl. Rundschau. 1920. Nr. 22.

Pfaff: Erfahrungen und Erfolge mit dem Checometall. Dtsch. Zahnärztl. Wochenschr. 1923. Nr. 17.

Puttkammer: Noch ein Wort über Goldersatzmetalle. Zahnärztl. Rundschau. 1920. Nr. 15.

Schoenbeck: Materialkunde der Zahnärztlichen Technik.

– Allgemeine Betrachtungen über die Angreifbarkeit der Metalle durch die Mundflüssigkeit. Dtsch. Zahnärztl. Zeitung. 15. Jahrg. Nr. 50.

— Einiges über Gold-, Silber- und Goldersatzlegierungen. Viertelj.-Schr. f. Zahnheilk. Jahrg. 1924. H. 1.

Schlungmann: Erfahrungen bei der Verwendung der Cheko-Legierung. Nr. 47. Dtsch. Zahnärztl. Wochenschr. 1923. Nr. 6.
Weikart: Erfüllt das Randolfmetall in der Zahnheilkunde die Forderungen, die an ein brauchbares Goldersatzmetall zu stellen sind? Dtsch. Zahnheilkunde. H. 45.
Weyland: Die elektrolytischen Vorgänge im Munde. Dtsch. Zahnärztl. Wochenschr. 1918. Nr. 25.
— Ueber die Beziehungen des inneren Aufbaues von Legierungen zu ihrem Verhalten gegen Elektrolyte. Dtsch. Monatsschr. f. Zahnheilk. 1919. H. 6.
Wannenmacher: Ueber die Verwendungsmöglichkeit einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz mit besonderer Berücksichtigung der Korrosion. Zeitschr. f. Zahnärztl. Materialk. u. Metallurgie. 1925. H. 2 und 3.

Lebenslauf.

Am 7. Juli 1894 wurde ich in Antonin Prov. Posen als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Ludwig N a d o l s k i geboren.

Nach Absolvierung des humanistischen Gymnasiums in Schrimm trat ich am 3. August 1914 als Kriegsfreiwilliger beim Dragonerregiment v. Arnim Nr. 12 ein und machte als solcher den Feldzug bis Ende 1918 mit.

Nach dem Kriege studierte ich vier Semester Volkswirtschaftslehre und widmete mich dann dem Bankfach. Ich fand in diesem Beruf weder Befriedigung noch das erwünschte Weiterkommen und bezog daher im Sommersemester 1929 die Universität in Breslau, um Zahnheilkunde zu studieren. Im Herbst 1932 erhielt ich nach bestandenem Staatsexamen die Approbation als Zahnarzt.